

1000 (comparative example 1), Generating of the stain was accepted, when a number average molecular weight used the polyalkylene glycol (C2) exceeding 1000 (comparative example 2), there was much foaming and generating of the stain was accepted. When there was little content of the (A) ingredient (comparative example 3), the depressor effect of foaming was small inferior to solubility again, when there was much content of the (A) ingredient (comparative example 4), generating of the stain was accepted, and solubility worsened. When the depressor effect of foaming was small when there is little content of the (B) ingredient (comparative example 5), and there was much content of the (B) ingredient (comparative example 6), it was inferior to solubility and generating of the stain was accepted. When 200 ppm of organic silicon compounds (C3) were used as a defoaming agent (comparative example 7), foaming increased. When the addition of the organic silicon compound (C3) was increased (comparative example 8), it was inferior to solubility, and generating of the stain was accepted.

[0049]

[Effect of the Invention]The metalworking fluid constituent of this invention is a metalworking fluid constituent especially useful to plastic working, such as metaled rolling, a diaphragm, cover printing, and drawing processing.

The metalworking fluid [itself] performance is not dropped, and also there is little foaming, and it excels in solubility, and there is no generating of a stain.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-208814

(43) 公開日 平成8年(1996)8月13日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 63/12	NMD			
63/91	N L L			
C 0 8 K 5/01	K J T			
5/10	K J V			
C 0 8 L 67/02	L N Z			

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-21692

(22) 出願日 平成7年(1995)2月9日

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社

東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 高戸 幸一

大阪府八尾市大竹1-73

(72) 発明者 鈴木 治

大阪府和泉市鶴山台3-10-101-203

(74) 代理人 弁理士 高橋 勝利

(54) 【発明の名称】 潤滑油用ポリエステル組成物、その製造方法及び潤滑油組成物

(57) 【要約】

【構成】 3～6価のポリオールに炭素数12～22の脂肪酸をポリオールの残存水酸基が2.0～2.5価になるように反応させた部分エステル1モルに対し、0.7～1.0モルの二塩基酸を反応させて得られる粘度3000～25000 c p s のポリエステルを含む潤滑油用ポリエステル組成物及びその製造方法。

【効果】 本発明は、昇温時の粘度低下が小さく、油膜強度低下の起こしにくい優れた潤滑性を有しており、従来の潤滑剤の油性向上剤としても優れた相乗効果を持ち、金属の冷間圧延油、切削油、研削油、引き抜き加工油、プレス加工油等の金属加工油や金属の塑性加工油として使用でき、高速、高負荷加工時の摩耗、破損、表面あれの抑止剤として有用で有る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) n 価のポリオール (n = 3 ~ 6)、
(b) 脂肪酸、
(c) 二塩基酸からなり、

(a) : (b) : (c) = 1 : (n - 2) ~ (n - 2.5) : 0.7 ~ 1.0 の組成モル比率で、その粘度 (25℃) が 3000 ~ 25000 cps であることを特徴とする潤滑油用ポリエステル組成物。

【請求項2】 1 価アルコール 0.01 ~ 1.0 モルをポリエステルの残余のカルボキシル基に反応させて得ることを特徴とする請求項1記載のポリエステル組成物。

【請求項3】 ポリエステル化合物の重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) の比が、50 以下であることを特徴とする請求項1及び2記載の組成物。

【請求項4】 脂肪酸の炭素数が、12 ~ 22 の飽和または不飽和の脂肪酸であることを特徴とする請求項1及び2記載の組成物。

【請求項5】 3 価 ~ 6 価のポリオール (a) 1 モルに、理論残余水酸基が 2 ~ 2.5 となるように脂肪酸 (b) を反応させて得られる部分エステル化物に、更に二塩基酸 (c) 0.7 ~ 1.0 モルを反応させることを特徴とする潤滑油用ポリエステル組成物の製造方法。

【請求項6】 ポリエステルの粘度 (25℃) が、3000 ~ 25000 cps であることを特徴とする請求項5記載の製造方法。

【請求項7】 鉱物油、動植物油、脂肪酸のモノ及び多価エステル類から選ばれる1種または2種以上からなるベース油に対して請求項1または請求項2記載のポリエステル樹脂組成物 0.5 ~ 50 重量% を添加してなる潤滑油組成物。

【請求項8】 潤滑油が、金属の冷間圧延油、金属の切削油、研削油及び金属の塑性加工油から選ばれる1種のものである請求項1 ~ 7 記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、金属の冷間圧延油、切削油、研削油、引き抜き加工油、プレス加工油等の金属加工油や金属塑性加工油として優れた潤滑性を有する潤滑油用ポリエステル組成物、潤滑油組成物及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 潤滑油として一般に鉱物油、動植物油、合成エステル油あるいはこれらの混合物がベース油として使用されているが、近年各種機械工業の著しい進歩にともなって、高度な潤滑性能が要求されるようになってきた。

【0003】 金属の冷間圧延油は、鉱物油や動植物油、エステル油が主に使用されている。鉱物油は、潤滑性が劣るため高速、高負荷圧延には適さなくなってきた。

る。動植物油は、優れた潤滑性能を有しているが凝固温度が高いため、金属粉塵が付着固化しやすく、作業環境の悪化や時には火災の原因にもなる。また動植物油や合成エステル油は、高負荷、高圧延下での発熱による粘度低下が大きく、油膜強度の低下、即ち油ぎれをおこしやすく、焼けきずや焼き付きの原因になりやすい。

【0004】 発熱昇温時の粘度低下を防ぐ方法として潤滑油用の粘度向上剤がある。しかし一般に知られているポリブテン樹脂のようなポリオレフィン系樹脂は、分子内に極性基をもたないために潤滑性に劣る。またポリデシルメタアクリレートのようなアクリル樹脂は、圧延後の洗浄性が悪い。このような欠点を改良する方法として

ポリオール/脂肪酸/二塩基酸からなる重合性エステル (特開平1-139694号公報) やダイマー酸やポリマー酸とポリオール類からなる高分子量ポリエステル類 (特公平5-64679号公報) などが提唱されている。しかしながら特開平1-139694号公報による原料のポリオール/脂肪酸に対する二塩基酸のモル仕込量比からでは、エステルの重合度が低く、粘度も低いため高速圧延下での油膜強度を保持するに十分な潤滑性を得ることが出来ない。ダイマー酸やポリマー酸と二価ポリオール (グリコール類) のポリエステルは、粘度向上効果は認められるがエステル基含有量が分子量に比べて低いため金属との親和性がまだ十分でなく潤滑性能は満足できなかった。

【0005】 一方金属の切削加工や研削加工においても金属材料の高強度化や高速加工技術の発展につれ、従来の鉱物油や動植物油では潤滑性が満足出来なくなってきた。潤滑油の使用量を増やす方法もあるが、臭気や多量に発生する汚染排水、廃油等環境汚染源になりやすい。現状では高度な潤滑性を有し、かつ水や従来の鉱物油、動植物油に分散可能な切削油や研削油はまだ見いだされていない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、昇温時の粘度低下が小さく、油膜強度低下の起こしにくい、高速加工、高強度金属加工に耐える潤滑性能を有しかつ使用後の洗浄がしやすく、金属粉の付着した分解残渣の生成をおさえた潤滑油用ポリエステル組成物、その製造方法及び潤滑油組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、前記の課題について鋭意研究した結果、特定モル比率と特定粘度により上記の課題を解決できることを見だし本発明を完成するに至った。

【0008】 即ち、本発明は、(a) n 価のポリオール (n = 3 ~ 6)、(b) 脂肪酸、(c) 二塩基酸からなり、(a) : (b) : (c) = 1 : (n - 2) ~ (n - 2.5) : 0.7 ~ 1.0 の組成モル比率で、その粘度 (25℃) が 3000 ~ 25000 cps であることを特徴とする潤滑油

用ポリエステル組成物、好ましくは1価アルコール0.01~1.0モルをポリエステルの残余のカルボキシル基に反応させて得ること、好ましくはポリエステルの重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比が、50以下であること、好ましくは脂肪酸の炭素数が、12~22の飽和または不飽和の脂肪酸であること、3~6価のポリオール(a)1モルに、理論残余水酸基が2~2.5となるように脂肪酸(b)を反応させて得られる部分エステル化物に、更に二塩基酸(c)0.7~1.0モルを反応させることを特徴とする潤滑油用ポリエステル組成物の製造方法、好ましくはポリエステルの粘度(25℃)が、3000~25000cpsであること、鉱物油、動植物油、脂肪酸のモノ及び多価エステル類から選ばれる1種または2種以上からなるベース油に対してポリエステル組成物0.5~50重量%を添加してなる潤滑油組成物、好ましくは潤滑油が、金属の冷間圧延油、金属の切削油、研削油及び金属の塑性加工油から選ばれる1種のものである組成物を提供するものである。

【0009】(構成)本発明の3~6価のポリオール(a)としては、例えばトリメチロールプロパン、トリエチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、ジトリエチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール等が使用出来る。2価のポリオール/脂肪酸/二塩基酸からなるポリエステルでは脂肪酸基が分子の両末端にしか結合せず潤滑性能や動植物油との相溶性に劣り、耐加水分解性もよくなく、潤滑油としては適さない。また6価より大きいポリオールは一般に工業的に入手しにくいし、多糖類は熱や酸化劣化を受けやすく好ましくない。好ましくはトリメチロールプロパン、トリエチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールなどβ位に水素をもたないヒンダード型多価アルコール類である。

【0010】脂肪酸(b)としては、好ましくは炭素数12以上22以下の脂肪酸、例えばラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘニン酸、オレイン酸、エルカ酸、イソパルミチン酸、イソステアリン酸等の脂肪酸、または牛脂、豚脂、魚油、ヤシ油、パーム油、大豆油、アマニ油、ヒマシ油、米ぬか油等の動植物油から得られる脂肪酸を使用することが出来る。炭素数12未満の脂肪酸では潤滑性が劣る。炭素数22より大きい脂肪酸では生成したポリエステルが常温で固化しやすく、圧延油として使用した場合、油カスとなり作業環境上好ましくない。また水への分散性にも劣る。好ましくはオレイン酸、リノレイン酸、パーム油脂肪酸、大豆油脂肪酸のように不飽和結合を分子内に1~2個もっている炭素数16~18脂肪酸が好ましい。

【0011】二塩基酸(c)としては、好ましくは炭素数4~12のもので、例えばコハク酸、マレイン酸、フマル酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸等

の脂肪族二塩基酸やテレフタル酸、フタル酸、イソフタル酸等の芳香族二塩基酸、シクロヘキシルジカルボン酸等の飽和環状二塩基酸が使用出来る。炭素数が4より小さいと生成したポリエステル化合物が加水分解を受けやすい。また12より大きいと常温で固化する。好ましくはアジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸またはこれら脂肪族二塩基酸とイソフタル酸、テレフタル酸、フタル酸、シクロヘキシルジカルボン酸等の環状二塩基酸の併用系である。

【0012】本発明のポリエステルの組成物の粘度は、3000~25000cpsであり、このためには、ポリオール1モルに対し二塩基酸量を0.7~1.0にする必要がある。特開平139694号公報に提示されているようなポリオールに対して二塩基酸量が半量では本発明の目的とする特定粘度のポリエステルは得ることができない。

【0013】本発明のポリエステルの組成物は、重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn)を50以下にしてゲル状物(架橋性ポリマー)の生成をおさえるのが好ましいために、先ずポリオールと脂肪酸を反応させてから二塩基酸を仕込むのが好ましい。最初に一括してポリオール/脂肪酸/二塩基酸を仕込むとゲル状物が、多量発生して本発明とするポリエステルの組成物は得られない。

【0014】本発明のポリエステルの製造法においては多価アルコールの水酸基価が多くなるほど粘度制御幅は、狭くなっていくが二塩基酸仕込量を0.7~0.9モル量に抑え1価アルコールを二塩基酸投入後、一定粘度に達してから添加すると粘度制御が容易になるので好ましい。1価アルコールを併用する効果は、生成ポリエステルのゲル化を抑え、酸価を下げることである。酸価は6.0以下にさげるのが好ましい。6.0より大きくなるとポリエステルの加水分解促進の原因や金属の腐食原因になるので潤滑油としては好ましくない。

【0015】本発明の潤滑油用ポリエステルの組成物の製造方法は、3~6価のポリオール(a)1モルに、理論残余水酸基が2~2.5となるように脂肪酸(b)を反応させて得られる部分エステル化物に、更に二塩基酸(c)0.7~1.0モルを反応させることからなり、そのポリエステルの粘度(25℃)は、3000~25000cpsである。

【0016】鉱物油、動植物油、脂肪酸のモノ及び多価エステル類から選ばれる1種または2種以上からなるベース油とは、例えば、マシン油、牛脂、豚脂、魚油、ヤシ油、パーム油、大豆油、アマニ油、ヒマシ油、米ぬか油等の動植物油、トリメチロールプロパントリオレート、ネオペンチルグリコールトリオレート等の多価エステル類である。

【0017】これらの従来の潤滑油に対して本発明のポリエステルの組成物は、好ましくは0.5~50重量%添

加して、油性向上剤として使用され潤滑油組成物として使用される。

【0018】潤滑油とは、好ましくは金属の冷間圧延油、金属の切削油、研削油及び金属の塑性加工油から選ばれる1種のものである。本発明のポリエステルは鉱物油、動植物油、合成エステル油ともフリーに混合することが出来、0.1%以上の添加で油性向上効果は認められる、好ましくは0.5~30重量%の併用でベース油の特性を損なわずに安定した油性向上効果が得られる。

【0019】本発明のポリエステルを潤滑油として使用する場合には、一般に潤滑油の添加剤として用いられている酸化防止剤、極圧添加剤、乳化剤、腐食防止剤、分散剤、防錆剤、防微剤等を添加併用することが出来る。

【0020】

【実施例】以下本発明を実施例および比較例によりさらに具体的に説明する。ただし、以下の実施例および比較例は本発明を何ら制限するものではない。なお、以下において、「部」及び「%」は特に断りのない限りすべて重量基準を表した。

【0021】本発明製造例1

4つ口フラスコに攪はん機、温度センサー、窒素ガス吹き込み管、水分離デカンター付きコンデンサーを付け、ペンタエリスリトール136g(1.0モル)、オレイン酸508g(1.8モル)を仕込、160℃から230℃まで2時間かけて昇温する。酸価12.5で160℃に降温し、アジピン酸131g(0.9モル)を仕込み、220℃に昇温、粘度が6300cps、酸価10.5でオクタノール26g(0.2モル)を仕込み、減圧脱水後、粘度6500cps、酸価2.7で取り出しろ過した。水酸基価35、 $M_w/M_n=1.2$ の淡褐色液体が得られた。

【0022】同様にして、本発明の製造例2~6のポリエステル組成物を製造した。その組成を第1表に、性状を第2表に示した。

【0023】比較製造例1

ペンタエリスリトール136g(1.0モル)、オレイン酸643g(2.3モル)、アジピン酸73g(0.5モル)を最初一括仕込み160℃から230℃まで2時間かけて昇温する。酸価2.5になるまで230℃保持後残存水分を減圧除去した。得られた褐色液体の粘度は950cpsであった。

【0024】比較製造例2

ペンタエリスリトール136g(1.0モル)、オレイン酸451g(1.6モル)、アジピン酸160g(1.1モル)を最初一括仕込み160℃から230℃まで2時間かけて昇温する。酸価28でゲル化、攪はん不能となり反応中止した。

【0025】比較製造例3

1,3-ブチレングリコール117g(1.3モル)、アジピン酸146g(1.0モル)、ラウリン酸41g(0.2モル)を比較製造例と同様に反応させて酸価1.0で取り出した。粘度3500cpsの無色液体が得られた。

【0026】本発明の潤滑油としての性能試験結果を、従来のものと比較して第3表に示した。

【0027】試験法

パーム油との相溶性：パーム油と供試油剤を50/50重量%に混ぜ、50℃24時間後の相溶状態

加水分解性：供試油剤に水10%混ぜ、80℃、3日後の酸価の上昇値で評価

摩擦係数：試験機：表面性試験機

移動速度：300mm/min

荷重：200g

鋼板：冷間圧延鋼板 JIS G3141

耐圧荷重：試験機：高速四球摩擦試験機

回転数：500rpm

使用鋼球：JIS1501

【0028】

【表1】

第1表 ポリエステルの組成と性状

		ポリオール類	脂肪酸類	二塩基酸類	一価アルコール類	ポリオール /脂肪酸 /二塩基酸 /一価アルコール 仕込みモ比
本 発 明 の 合 成 例	1	ペンタエリスリトール	オレイン酸	アジピン酸	オクチルアルコール	1/1.8/0.9 /0.2
	2	ペンタエリスリトール	パーム油 脂肪酸	セバシン酸	オクチルアルコール	1/1.7/0.95 /0.05
	3	ペンタエリスリトール	イソステアリン酸	シクロヘキシル ジカルボン酸	ラウリルアルコール	1/1.9/0.85 /0.5
	4	トリメチロール プロパン	オレイン酸	テレフタル酸 2 アジピン酸 8	イソニルアルコール	1/0.8/0.8 /0.5
	5	ジペンタ エリスリトール	ヤシ油脂肪酸	アゼライン酸	イソデシルアルコ ール	1/3.8/0.85 /0.7
	6	ジペンタ エリスリトール	12-ヒドロキシ ステアリン酸 2 オレイン酸 8	コハク酸	オクチルアルコール	1/3.9/0.9 /0.8
比 較 合 成 例	1	ペンタエリスリトール	オレイン酸	アジピン酸	—	1/2.3/0.5
	2	ペンタエリスリトール	オレイン酸	アジピン酸	—	1/1.6/1.1
	3	1,3-ブチレン グリコール	ラウリン酸	アジピン酸	—	1.3/0.2 /1.0
	4	ネオペンチル グリコール	—	ダイマー酸	2エチル ヘキサノール	1/1.05/0.3

【0029】

30 【表2】 ポリエステルの組成と性状

		ポリエステル性状							
		粘 度			酸価	水酸 基価	分子量 比 Mw/Mn	パーム油 との 相溶性	耐加水分解 性（酸価） 80 3日後
		25	80	100					
本 発 明 の 合 成 例	1	6500	350	250	2.7	35	12	相溶	3.8
	2	22000	850	650	4.4	30	45	相溶	4.8
	3	5500	330	230	4.1	45	15	相溶	4.3
	4	4300	300	210	2.2	50	8	相溶	2.5
	5	8400	420	280	1.5	35	35	相溶	4.2
	6	4800	310	230	1.8	55	28	相溶	4.6
比 較 合 成 例	1	950	70	55	2.5	35	5	相溶	3.5
	2	ゲル化			—	—	—	—	—
	3	3500	250	160	0.8	8	1.5	分離	7.5
	4	4500	430	310	1.5	12	3	相溶	2.3

【0030】

【表3】 第3表 潤滑油特性評価結果

		潤滑油組成		摩擦係数		摺動50回 後のマツ 係数(20℃)	耐圧荷重 100℃ (kg)
		供試油	配合量	20℃	100℃		
本 発 明 実 施 例	1	製造例 1	100	0.06	0.07	0.09	350
	2	製造例 2	100	0.07	0.09	0.11	320
	3	製造例 3	100	0.08	0.08	0.10	330
	4	製造例 4	100	0.08	0.10	0.11	280
	5	製造例 5	100	0.05	0.06	0.09	330
	6	製造例 6	100	0.06	0.07	0.09	350
	7	製造例 1	20	0.08	0.11	0.12	250
		パーム油	80				
	8	製造例 5	30	0.09	0.10	0.14	180
比 較 例		マシン油	70				
	9	製造例 2	35	0.08	0.10	0.12	230
		トリメチルベンゼン	65				
	1	比較製造例 1	100	0.11	0.16	0.19	170
	2	比較製造例 3	100	0.18	0.23	0.27	120
	3	パーム油	100	測定不可	0.18	0.21	130
	4	比較製造例 4	100	0.11	0.14	0.18	150
	5	マシン油	100	0.18	0.25	0.30	100

【0031】

【発明の効果】本発明の潤滑油用ポリエステル組成物は、昇温時の粘度低下が小さく、油膜強度低下の起こしにくい優れた潤滑性を有しており、従来の潤滑油の油性向上剤としても優れた相乗効果をもち、金属の冷間圧延

油、切削油、研削油、引き抜き加工油、プレス加工油等の金属加工油や金属の塑性加工油として使用でき、高速、高負荷加工時の摩耗、破損、表面あれの抑止剤として有用である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 1 0 M 129/72

129/74

159/12

// C 1 0 N 20:04

30:06

40:20

A

Z

40:22

40:24

A

Z

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-208814

(43)Date of publication of application : 13.08.1996

(51)Int.Cl. C08G 63/12
C08G 63/91
C08K 5/01
C08K 5/10
C08L 67/02
C10M129/72
C10M129/74
C10M159/12
// C10N 20:04
C10N 30:06
C10N 40:20
C10N 40:22
C10N 40:24

(21)Application number : 07-021692

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 09.02.1995

(72)Inventor : TAKATO KOICHI
SUZUKI OSAMU

(54) POLYESTER COMPOSITION FOR LUBRICANT OIL, PRODUCTION THEREOF AND LUBRICANT OIL COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a polyester composition for lubricant oil having excellent lubricity with reduced decrease in viscosity on temperature up and resistance to strength reduction in the oil membrane, thus being useful as an oil for cold-rolling metal.

CONSTITUTION: This composition is obtained by partially esterifying (A) 1 mole of an n-hydric polyol (n is 3-6) (trimethylolpropane) with (B) a fatty acid such as oleic acid in such an amount that the residual hydroxyl groups becomes 2-2.5 theoretically, further allowing (C) a dibasic acid such as adipic acid to react with the reaction mixture in an amount of 0.7-1.0 moles, thus has the molar ratio of (A):(B):(C)=1:(n-2)-(n-2.5):0.7-1.0 and a viscosity of 3,000-25,000 cps at 25° C. In a preferred embodiment, 0.01-1.0 mole of a monohydric alcohol is allowed to react with residual carboxyl groups in the polyester and the ratio of the weight-average molecular weight to the number-average molecular weight is 50 or less.

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1](a) Consist of n-valent polyol ($n = 3-6$), (b) fatty acid, and (c) dibasic acid, and by presentation mole fraction of (a):(b):(c) = $1:(n-2) - (n-2.5):0.7 - 1.0$. A polyester composition for lubricating oils, wherein the viscosity (25 **) is 3000-25000 cps.

[Claim 2]Monohydric alcohol The polyester composition according to claim 1 obtaining it by making 0.01-1.0 mol react to a carboxyl group of the emainder of polyester.

[Claim 3]A constituent given in claims 1 and 2, wherein a ratio of weight average molecular weight (M_w) and a number average molecular weight (M_n) of a polyester compound is 50 or less.

[Claim 4]A constituent given in claims 1 and 2, wherein a carbon number of fatty acid is fatty acid of saturation of 12-22, or an unsaturation.

[Claim 5]Polyol (a) of trivalent - 6 values A manufacturing method of a polyester composition for lubricating oils characterized by making 0.7-1.0 mol of dibasic acid (c) react to partial esterification material produced by making fatty acid (b) react further so that a theoretical residual hydroxyl group may be set to 2-2.5 at 1 mol.

[Claim 6]The manufacturing method according to claim 5, wherein viscosity (25 **) of polyester is 3000-25000 cps.

[Claim 7]A lubricating oil composition which adds 0.5 to 50 % of the weight of the polyester resin compositions according to claim 1 or 2 to a base oil which consists of one sort chosen from straight mineral oil, animal and vegetable oils, and mono- **** multivalent ester species of fatty acid, or two sorts or more.

[Claim 8]The constituent according to claim 1 to 7 whose lubricating oils are one sort of things chosen from metaled cold rolling oil, metaled cutting oil, grinding fluid, and a metaled plastic-working oil.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Industrial Application]This invention relates to the polyester composition for lubricating oils and lubricating oil composition which have the lubricity outstanding as metalworking fluid and plastic-working-of-metals oils, such as metaled cold rolling oil, cutting oil, grinding fluid, drawing working oil, and press working oil, and a manufacturing method for the same.

[0002]

[Description of the Prior Art]Although straight mineral oil, animal and vegetable oils, synthetic ester oils, or these mixtures are generally used as a base oil as a lubricating oil, advanced lubrication performance has come to be required with remarkable progress of various machine industry in recent years.

[0003]As for metaled cold rolling oil, straight mineral oil, and animal and vegetable oils and ester oil are mainly used. Since lubricity is inferior, straight mineral oil is stopping fitting a high speed and heavy load rolling.Although animal and vegetable oils have the outstanding lubrication performance, since coagulation temperature is high, it is easy to carry out the adhesion solidification of the metal-powder dust, and they cause a fire at aggravation of work environment, or the time. A heavy load and the viscosity down by generation of heat under high rolling are large, and tend to cause the fall of film strength, i.e., *****, and animal and vegetable oils and a synthetic ester oil cause a burn mark and seizure easily.

[0004]Methods of preventing the viscosity down at the time of exothermic temperature up include the viscosity improver for lubricating oils. However, since polyolefin system resin like the polybutene resin generally known does not have a polar group in intramolecular, it is inferior to lubricity. An acrylic resin like poly decyl methacrylate has the bad detergency after rolling. As the method of improving such a fault The amount polyester of polymers (JP,5-64679,B) which consist of polymerization nature ester (JP,1-139694,A), dimer acid and polymer acid which consist of polyol / fatty acid / dibasic acid, and polyols is advocated. However, to the polyol/fatty acid of the raw material by JP,1-139694,A, since the degree of

polymerization of ester is low and viscosity is also low, lubricity satisfied with holding the film strength under high speed rolling cannot be obtained from the mol charge ratio of dibasic acid. Although the viscosity improved effect was accepted as for dimer acid, polymer acid, and polyester of bivalence polyol (glycols), since it was low compared with a molecular weight, still ester group content did not have enough compatibility with metal, and was not able to satisfy lubrication performance.

[0005] It is impossible to be satisfied with conventional straight mineral oil and animal and vegetable oils of lubricity along with high-intensity-izing of metallic material, or development of high-speed processing technology also in metaled cutting and grinding process on the other hand. Although there is also the method of increasing the amount of the lubricating oil used, it is easy to become polluters, such as a bad smell, contamination wastewater, waste oil by which it is generated so much. Under the present circumstances, the cutting oil or grinding fluid which have advanced lubricity and can be distributed to water, conventional straight mineral oil, and animal and vegetable oils have not been found out yet.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]. The viscosity down of this invention at the time of temperature up is small, and it is hard to cause a film strength fall. It has the lubrication performance which is equal to high-speed processing and high intensity metal processing, and is easy to carry out washing after use, and is in providing the polyester composition for lubricating oils which pressed down generation of the decomposition residue to which the metal powder adhered, its manufacturing method, and a lubricating oil composition.

[0007]

[Means for Solving the Problem] As a result of inquiring wholeheartedly about aforementioned SUBJECT, this invention persons find out that above-mentioned SUBJECT is solvable with specific mole fraction and specific viscosity, and came to complete this invention.

[0008] Namely, a lubricating oil composition which adds 0.5 to 50 % of the weight of polyester compositions to a base oil this invention is characterized by that comprises the following, What a lubricating oil provides with a constituent which are one sort of things chosen from metaled cold rolling oil, metaled cutting oil, grinding fluid, and a metaled plastic-working oil preferably.

(a) Consist of n-valent polyol ($n = 3-6$), (b) fatty acid, and (c) dibasic acid, and by presentation mole fraction of (a):(b):(c) = $1:(n-2) - (n-2.5):0.7 - 1.0$. It is preferably obtained [a polyester composition for lubricating oils, wherein the viscosity (25 **) is 3000-25000 cps,] by making monohydric alcohol of 0.01-1.0 mol react to a carboxyl group of the emainder of polyester.

A ratio of weight average molecular weight (Mw) and a number average molecular weight (Mn) of ** polyester is 50 or less.

A carbon number of ***** is fatty acid of saturation of 12-22, or an unsaturation.

- to partial esterification material produced by making fatty acid (b) react to 1 mol of

polyol (a) of 6 values so that a theoretical residual hydroxyl group may be set to 2–2.5. A manufacturing method of a polyester composition for lubricating oils making 0.7–1.0 mol of dibasic acid (c) react, a thing [viscosity (25 **) of polyester / 3000–25000 cps] preferably, One sort chosen from straight mineral oil, animal and vegetable oils, and mono– **** multivalent ester species of fatty acid, or two sorts or more.

[0009](Elements of the Invention) As polyol (a) of 3 – 6 value of this invention, trimethylolpropane, triethylolpropane, ditrimethylol propane, JITORI ethylol propane, pentaerythritol, dipentaerythritol, etc. can be used, for example. With polyester which consists of divalent polyol / fatty acid / dibasic acid, a fatty acid group combines only with both ends of a molecule, but is inferior to lubrication performance or compatibility with animal and vegetable oils, and it is not suitable with not sufficient hydrolysis resistance as a lubricating oil. Generally larger polyol than 6 values is hard to come to hand industrially, and polysaccharide tends to receive heat and oxidation degradation and is not preferred. It is a hindered mold polyhydric alcohol class which does not have hydrogen at least in beta, such as trimethylolpropane, triethylolpropane, pentaerythritol, and dipentaerythritol, preferably.

[0010]As fatty acid (b), preferably With an or more 12 carbon number [or less 22] fatty acid, For example, lauric acid, myristic acid, palmitic acid, stearic acid, behenic acid, Fatty acid obtained from animal and vegetable oils, such as fatty acid, such as oleic acid, erucic acid, isopalmitic acid, and isostearic acid, or beef tallow, lard, fish oil, palm oil, palm oil, soybean oil, linseed oil, castor oil, and rice-bran oil, can be used. In with a carbon number of less than 12 fatty acid, lubricity is inferior. When it is easy to solidify polyester generated in larger fatty acid than the carbon number 22 at ordinary temperature and it uses it as rolling oil, it becomes a press cake and is not desirable on work environment. It is inferior also to dispersibility to water. 16 to carbon number 18 fatty acid which has 1–2 unsaturated bonds in intramolecular like [it is desirable and] oleic acid, Reno Reign acid, palm oil fatty acid, and soybean oil fatty acid is preferred.

[0011]As dibasic acid (c), are a thing of the carbon numbers 4–12 preferably, and, for example Succinic acid, Maleic acid, boletic acid, glutaric acid, adipic acid, azelaic acid, Saturation annular dibasic acid, such as aromatic dibasic acid, such as aliphatic dibasic acid and terephthalic acid, such as sebacic acid, decane dicarboxylic acid, and dodecane dicarboxylic acid, phthalic acid, and isophthalic acid, and cyclohexyldicarboxylic acid, can be used. A polyester compound generated when a carbon number was smaller than four tends to receive hydrolysis. If larger than 12, it will solidify at ordinary temperature. It is a concomitant use system of annular dibasic acid, such as adipic acid, azelaic acid, sebacic acid or these aliphatic dibasic acid and isophthalic acid, terephthalic acid, phthalic acid, and cyclohexyldicarboxylic acid, preferably.

[0012]Viscosity of a polyester composition of this invention is 3000–25000 cps, and, for the purpose, needs to set the amount of dibasic acid to 0.7–1.0 to 1 mol of polyol.

Polyester of specific viscosity which the amount of dibasic acid makes the purpose of this invention in a moiety to polyol which the publication-number-No. 139694 gazette is shown cannot be obtained.

[0013] Since it is preferred to make weight-average-molecular-weight (Mw) / number average molecular weight (Mn) or less into 50, and to press down generation of gelatinous material (cross-linking polymer), after a polyester composition of this invention makes fatty acid react to polyol first, it is preferred to prepare dibasic acid. If it bundles up first and polyol / fatty acid / dibasic acid is prepared, a polyester composition, as for, gelatinous material carries out abundant generating and which it makes this invention will not be obtained.

[0014] Since viscosity control will become easy if it adds after holding down a dibasic acid charge to 0.7 – 0.9 molar quantity and reaching fixed viscosity after a dibasic acid injection in monohydric alcohol, although it becomes narrow, viscosity controlling width is so preferred that a hydroxyl value of polyhydric alcohol increases in a polyester manufacturing method of this invention. An effect which uses monohydric alcohol together is suppressing gelling of generation polyester and lowering acid value. As for acid value, lowering to 6.0 or less is preferred. Since it will become a cause of promotion of hydrolysis of polyester, and a metaled corrosion cause if it becomes larger than 6.0, as a lubricating oil, it is not desirable.

[0015] A manufacturing method of a polyester composition for lubricating oils of this invention, To partial esterification material produced by making fatty acid (b) react to 1 mol of polyol (a) of trivalent – 6 values so that a theoretical residual hydroxyl group may be set to 2–2.5. Consisting of making 0.7–1.0 mol of dibasic acid (c) react, viscosity (25 **) of the polyester is 3000–25000 cps.

[0016] With a base oil which consists of one sort chosen from straight mineral oil, animal and vegetable oils, and mono- **** multivalent ester species of fatty acid, or two sorts or more. For example, they are multivalent ester species, such as animal and vegetable oils, such as a machining oil, beef tallow, lard, fish oil, palm oil, palm oil, soybean oil, linseed oil, castor oil, and rice-bran oil, a trimethylolpropane trio rate, and a neopentyl glycol trio rate.

[0017] To these conventional lubricating oils, it adds 0.5 to 50% of the weight preferably, and a polyester composition of this invention is used as an oiliness improver, and is used as a lubricating oil composition.

[0018] Lubricating oils are one sort of things preferably chosen from metaled cold rolling oil, metaled cutting oil, grinding fluid, and a metaled plastic-working oil. polyester of this invention can be free mixed also with straight mineral oil, animal and vegetable oils, and a synthetic ester oil, and an oily improved effect stabilized without [which does not spoil the characteristic of a base oil preferably by 0.5 to 30% of the weight of concomitant use] accepting an oily improved effect by 0.1% or more of addition is acquired.

[0019] When using polyester of this invention as a lubricating oil, addition concomitant use of an antioxidant, an extreme pressure additive, an emulsifier, corrosion inhibitor, a dispersing agent, a rust-proofer, an antifungal agent, etc. which are generally used

as an additive agent of a lubricating oil can be carried out.

[0020]

[Example]An example and a comparative example explain this invention still more concretely below. However, the following examples and comparative examples do not restrict this invention at all. Below, especially, as long as there was no notice, the weight reference was expressed altogether a "part" and "%."

[0021]A stirring machine, a thermo sensor, a nitrogen gas entrainment pipe, and a capacitor with a water separation decanter are attached to the 14 example mouth flask of this invention manufacture, and temperature up of the pentaerythritol 136g (1.0 mol) and 508 g (1.8 mol) of the oleic acid is carried out over 2 hours from brewing **160 ** to 230 **. The temperature was lowered at 160 ** with acid value 12.5, the adipic acid 131g (0.9 mol) was prepared, temperature up and viscosity taught 26 g (0.2 mol) of octanol to 220 ** with 6300 cps and acid value 10.5, and it took out and filtered with the viscosity of 6500 cps, and acid value 2.7 after decompression drying. The hydroxyl value 35 and the light brown fluid of Mw/Mn=12 were obtained.

[0022]Similarly, the polyester composition of the examples 2-6 of manufacture of this invention was manufactured. The presentation was shown in the 1st table and description was shown in the 2nd table.

[0023]Temperature up is first carried out from 160 ** of package preparations to 230 **, covering the example of comparison manufacture 1 pentaerythritol 136g (1.0 mol), 643 g (2.3 mol) of oleic acid, and the adipic acid 73g (0.5 mol) for 2 hours. Decompression removal of the residual moisture after 230 ** maintenance was carried out until it became acid value 2.5. The viscosity of the obtained brown fluid was 950 cps.

[0024]Temperature up is first carried out from 160 ** of package preparations to 230 **, covering the example of comparison manufacture 2 pentaerythritol 136g (1.0 mol), 451 g (1.6 mol) of oleic acid, and the adipic acid 160g (1.1 mol) for 2 hours. With the acid value 28, gelling and stirring became impossible and the reaction stop was carried out.

[0025]The example 31 of comparison manufacture, 117 g (1.3 mol) of 3-butylene glycols, the adipic acid 146g (1.0 mol), and the lauric acid 41g (0.2 mol) were made to react like the example of comparison manufacture, and it took out with acid value 1.0. The colorless fluid with a viscosity of 3500 cps was obtained.

[0026]The system-performance-testing result as a lubricating oil of this invention was shown in the 3rd table as compared with the conventional thing.

[0027]Compatibility with the examining method palm oil : Palm oil and sample offering oils are mixed to 50/50% of the weight, The compatible state hydrolytic 24 hours after 50 ** : 10% of water mixes sample offering oils, the rise value of the acid value three days after 80 ** -- evaluation coefficient of friction: testing machine: -- surface sex-test machine movement speed: -- 300 mm/min load: -- 200g steel plate: -- cold rolled steel plate JIS G3141 resisting-pressure load: testing machine: -- high-speed walk frictional testing machine number-of-rotations: -- 500-rpm use

steel ball: -- JIS1501 [0028]

[Table 1]

第1表 ポリエステルの組成と性状

		ポリオール類	脂肪酸類	二塩基酸類	一価アルコール類	ポリオール /脂肪酸 /二塩基酸 /一価アルコール 仕込みモル比
本 発 明 の 合 成 例	1	ペンタエリスリトール	オレイン酸	アジピン酸	オクチルアルコール	1/1.8/0.9 /0.2
	2	ペンタエリスリトール	パーム油 脂肪酸	セバシン酸	オクチルアルコール	1/1.7/0.95 /0.05
	3	ペンタエリスリトール	イソステアリン酸	シクロヘキシル ジカルボキシ酸	ラウリルアルコール	1/1.9/0.85 /0.5
	4	トリメチロール プロパン	オレイン酸	テレフタル酸 2 アジピン酸 8	イソノニルアルコール	1/0.8/0.8 /0.5
	5	ジペンタ エリスリトール	ヤシ油脂肪酸	アセライン酸	イソデシルアルコー ル	1/3.8/0.85 /0.7
	6	ジペンタ エリスリトール	12-ヒドロキシ ステアリン酸 2 オレイン酸 8	コハク酸	オクチルアルコール	1/3.9/0.9 /0.8
比 較 合 成 例	1	ペンタエリスリトール	オレイン酸	アジピン酸	—	1/2.3/0.5
	2	ペンタエリスリトール	オレイン酸	アジピン酸	—	1/1.6/1.1
	3	1,3-ブチレン グリコール	ラウリン酸	アジピン酸	—	1.3/0.2 /1.0
	4	ネオペンチル グリコール	—	タリマー酸	2エチル ヘキサノール	1/1.05/0.3

[0029]

[Table 2] A presentation and description of polyester

		ポリエステル性状							
		粘 度			酸価	水酸 基価	分子量 比 Mw/Mn	パーム油 との 相溶性	耐加水分解 性（酸価） 80 3日後
		25	80	100					
本 発 明 の 合 成 例	1	6500	350	250	2.7	35	12	相溶	3.8
	2	22000	850	650	4.4	30	45	相溶	4.8
	3	5500	330	230	4.1	45	15	相溶	4.3
	4	4300	300	210	2.2	50	8	相溶	2.5
	5	8400	420	280	1.5	35	35	相溶	4.2
	6	4800	310	230	1.8	55	28	相溶	4.6
比 較 合 成 例	1	950	70	55	2.5	35	5	相溶	3.5
	2	ゲル化			—	—	—	—	—
	3	3500	250	160	0.8	8	1.5	分離	7.5
	4	4500	430	310	1.5	12	3	相溶	2.3

[0030]

[Table 3] 3rd Table Lubricating Oil Characterization Result